

HIGH DENSITY SINTERING METHOD OF OXIDE FINE PARTICLE

Patent number: JP10251070
Publication date: 1998-09-22
Inventor: TAKEUCHI TOMONARI; TAMATOSHI NOBUYUKI;
NOMURA KATSUHIRO; NAKAMURA OSAMU;
KAGEYAMA HIROYUKI; TOKITA MASAO; KAWAHARA
MASAKAZU; KANAZAWA NOBUO
Applicant: AGENCY IND SCIENCE TECHN;; SUMITOMO COAL
MINING
Classification:
- international: C04B35/64
- european:
Application number: JP19970127948 19970430
Priority number(s): JP19970127948 19970430; JP19970013326 19970108

Report a data error here

Abstract of JP10251070

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a sintered compact having high dielectric constant, high electric conductivity and high magnetic susceptibility by forming the high density oxide sintered compact for a short time while controlling the particle diameter. **SOLUTION:** The oxide sintered compact or the sintered compact of an oxide/oxide conjugated body, which has a perovskite type structure, a pyrochlore type structure, an ilmenite type structure, a rock salt type structure, a spinel type structure or a fluorite type structure is formed by sintering one or more kinds of the oxide fine particle by a discharge plasma sintering machine without causing particle growth and heat-treating the resultant sintered compact.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第 3 0 0 7 9 2 9 号

(P 3 0 0 7 9 2 9)

(24) 登録日 平成11年12月3日 (1999. 12. 3)

(45) 発行日 平成12年2月14日 (2000. 2. 14)

(51) Int. Cl. 7
C 0 4 B 35/64

識別記号

F I
C 0 4 B 35/64 E

請求項の数 7

(全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平9-127948
(22) 出願日 平成9年4月30日 (1997. 4. 30)
(65) 公開番号 特開平10-251070
(43) 公開日 平成10年9月22日 (1998. 9. 22)
審査請求日 平成9年4月30日 (1997. 4. 30)
(31) 優先権主張番号 特願平9-13326
(32) 優先日 平成9年1月8日 (1997. 1. 8)
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

特許法第30条第1項適用申請有り 第22回 固体イオニ
クス討論会講演要旨集 1996年11月1日発行

(73) 特許権者 000001144
工業技術院長
東京都千代田区霞が関1丁目3番1号
(74) 上記 1 名の復代理人 100065215
弁理士 三枝 英二 (外1名)
(73) 特許権者 595177682
住友石炭鉱業株式会社
東京都港区西新橋三丁目20番4号
(74) 上記 1 名の代理人 100065215
弁理士 三枝 英二
(72) 発明者 竹内 友成
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術
院大阪工業技術研究所内
(72) 発明者 玉利 信幸
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業技術
院大阪工業技術研究所内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化物微粒子の高密度焼結方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物微粒子を放電プラズマ焼結し、得られた焼結体を熱処理する酸化物微粒子の焼結方法。

【請求項 2】 酸化物微粒子を放電プラズマ焼結し、得られた焼結体を熱処理して酸化物焼結体を作製する高密度焼結体の製造方法。

【請求項 3】 酸化物微粒子を放電プラズマ焼結機を用いて粒成長を起こさせずに焼結させ、得られた焼結体を熱処理して酸化物焼結体を作製する高密度焼結体の製造方法。

【請求項 4】 酸化物焼結体が、ペロブスカイト型構造、パイロクロア型構造、イルメナイト型構造、岩塩型構造、スピネル型構造又はフルオロライト型構造を有する請求項 2 又は 3 に記載の高密度焼結体の製造方法。

【請求項 5】 二種以上の酸化物微粒子を放電プラズマ焼

2

結し、得られた焼結体を熱処理して酸化物／酸化物複合体の焼結体を作製する高密度焼結体の製造方法。

【請求項 6】 二種以上の酸化物微粒子を放電プラズマ焼結機を用いて粒成長を起こさせずに焼結させ、得られた焼結体を熱処理して酸化物／酸化物複合体の焼結体を作製する高密度焼結体の製造方法。

【請求項 7】 酸化物焼結体又は酸化物／酸化物複合体の焼結体が、高誘電率、高導電率、高磁化率を有する請求項 2 ～ 6 のいずれかに記載の高密度焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】 本発明は高密度焼結体の製造方法に関し、詳しくは、強誘電体、導電体、強磁性体として有用な酸化物微粒子の高密度焼結体の製造方法及び

10

その機能高度化のために好適な焼結方法に関する。

【0002】

【従来技術とその課題】現在、電気機器・電子製品等に用いられているコンデンサ用材料、導電性材料、磁性体材料として、ペロブスカイト型構造、パイロクロア型構造、イルメナイト型構造、岩塩型構造、スピネル型構造、フルオロライト型構造を有する様々な金属酸化物及びそれらの複合体（コンポジット）が開発・使用されている。これらの酸化物を実用可能な状態にするためには高密度に焼結させる必要があるが、従来は高温・高圧での焼結がなされてきた。

【0003】この方法では、高密度焼結を達成することはできるが、粒径及び誘電特性・導電特性・磁気特性に大きな影響を与えるドメインサイズを制御できないため、高誘電率・高導電率・高磁化率を有する焼結体を安定に作製できなかった。そのため、粒径・ドメインサイズ制御が可能で、高密度に焼結可能な方法を探索することが強く求められている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、粒径を制御しながら短時間で高密度の酸化物焼結体を作製し、高誘電率・高導電率・高磁化率を有する焼結体を得ることを主な目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記のような従来技術の問題に鑑みて鋭意研究を重ねた結果、酸化物微粒子を放電プラズマ焼結機により焼結させ、得られる焼結体を高温で熱処理するという2段階プロセスを用いることにより、高密度で高誘電率・高導電率・高磁化率の酸化物焼結体が得られることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0006】本発明は、酸化物微粒子を放電プラズマ焼結する酸化物微粒子の焼結方法にある。本発明は、一種又は二種以上の酸化物微粒子を放電プラズマ焼結して（具体的には、放電プラズマ焼結機を用いて粒成長を起こさせずに焼結させ、得られた焼結体を熱処理して）酸化物焼結体（特に、ペロブスカイト型構造、パイロクロア型構造、イルメナイト型構造、岩塩型構造、スピネル型構造又はフルオロライト型構造を有する酸化物焼結体）又は酸化物／酸化物複合体の焼結体（特に、高誘電率、高導電率、高磁化率を有する焼結体）を作製する高密度焼結体の製造方法にある。

【0007】

【発明の実施の形態】

酸化物微粒子

出発原料である酸化物微粒子は特に限定されるものではなく、各種の金属酸化物の微粒子を原料粉末として使用できる。金属酸化物としては、チタン酸バリウム（ BaTiO_3 ）、チタン酸鉛（ PbTiO_3 ）、チタン酸カルシウム（ CaTiO_3 ）、チタン酸ストロンチウム（ SrTiO_3 ）、ジルコン酸バリウム（ BaZrO_3 ）、ジルコン酸鉛（ PbZrO_3 ）、ジルコン酸カルシウム（ CaZrO_3 ）、ジルコン酸ストロンチウム（ SrZrO_3 ）、及びこれらの固溶体、 $\text{NaZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 及び $\text{Na}_4\text{Zr}_2(\text{SiO}_4)_3$ をはじめとするNASICON酸化物（ $\text{Na}_{1-x}\text{Zr}_2\text{P}_{3-x}\text{Si}_x\text{O}_{12}$ ； x は化合物中のリンに対するシリコンの添加比を示す（ $0 \leq x \leq 3$ ））を例示することができる。酸化物微粒子の調製方法については、特に限定されるものではなく、例えば、固体反応法、加水分解法、ゾルゲル法等の合成手法により調製することができる。

【0008】本発明の焼結方法は、ペロブスカイト型、パイロクロア型、イルメナイト型、岩塩型、スピネル型又はフルオライト型の結晶構造を有する酸化物焼結体を製造するために好適である。従って、本発明の高密度焼結体の製造方法は、これらの結晶構造を形成することができる金属酸化物の微粒子を出発原料として用いて焼結体を製造するために好適である。

【0009】本発明によれば、粒成長を起こさせずに酸化物微粒子を焼結させることができるので、原料に用いる酸化物微粒子の粒径を調節することにより、得られる焼結体の粒径を制御することができる。原料に用いる酸化物微粒子の粒径の調節には、その調製方法により、公知の方法を使用できる。

【0010】放電プラズマ焼結

原料粉末を放電プラズマ焼結することにより、粒成長を起こさせずに焼結させることができ、高密度の焼結体、即ち、原料粉末よりも高密度の焼結体を製造することができる。原料粉末を加圧しながら高温に加熱し、数分間電圧を印加することにより放電プラズマ焼結を進行させることができる。

【0011】好ましい実施の形態では、放電プラズマ焼結装置を用いて酸化物微粒子の焼結を行う。放電プラズマ焼結、放電焼結及び通電焼結などのON-OFFパルス通電による焼結法を用いて粉体を圧縮して圧粉体とし、この圧粉体にパルス状電流を通電すると共に、そのピーク電流とパルス幅とを制御して材料温度を制御しつつ圧縮焼結することができる。粉体粒子間隙に生ずる放電現象を利用し放電プラズマ、放電衝撃圧力などによる粒子表面の浄化活性化作用及び電場に生ずる電解拡散効果やジュール熱による熱拡散効果、加圧による塑性変形力などが焼結の駆動力となり焼結を促進するものである。

【0012】放電プラズマ焼結機としては、原料粉末の加熱・冷却および加圧が可能で、放電を起こすだけの電圧が印加できるものなどを使用できる。すなわち、加熱・冷却装置、加圧装置及び放電装置並びに原料粉末を収納する治具を備えた放電プラズマ焼結機により、原料粉末を放電プラズマ焼結することができる。治具としてはグラファイトが適している。

【0013】図1に放電プラズマ焼結装置の概略構成を示す。放電プラズマ焼結装置(1)は粉体(2)を装填する成形用のダイ(3)及び上下一対の圧縮通電用パンチ(4、5)を有している。パンチ(4、5)は加圧機構(13)により駆動される冷却水路(9、9')を内蔵する上下一対の通電加圧パンチ電極(6、7)によりパルス電流が供給される。

【0014】粉体(2)にパルス電流を供給するため成形用ダイ(3)及びパンチ(4、5)は導電性部材で構成されており、パンチ(4、5)は加圧パンチ電極(6、7)内に設けられた図示しない給電端子を介して焼結用電源(11)に接続されている。焼結用電源(11)により発生したパルス電流が成形用ダイ(3)、パンチ(4、5)を介して粉体(2)を流れるように構成されている。この通電部は水冷真空チャンバー(8)に收容されており、チャンバー内部は雰囲気制御機構(15)により所定の真空度を維持するか、アルゴンガス等の不活性ガス雰囲気、大気雰囲気としても良い。

【0015】成形用ダイ(3)及びパンチ(4、5)は所望の焼結体形状に応じた形状に構成することができるが、ここでは成形用ダイ及びパンチは円柱状に構成されており、本実施形態では円柱バレット状の焼結体を得られる。成形用ダイ(3)及びパンチ(4、5)は導電性を持つグラファイトで構成されているが、導電性及び耐熱性及び加圧に耐え得る強度を持つものであれば他の材質、例えば導電性セラミックス等で構成しても良い。

【0016】図1に示す制御装置(12)は加圧機構(13)、焼結用電源(11)、雰囲気制御機構(15)、水冷却機構(16、10)、及び温度計測装置(17)を駆動制御するものである。制御装置(12)は加圧機構(13)を駆動し、パンチ(4、5)が所定の圧縮圧力で粉体(2)を圧縮するよう構成されている。圧粉体(2)の温度は成形用ダイ(3)に取り付けられた図示しない熱電対又は放射温度計などにより検出される。検出値は制御装置(12)に入力され所定の制御プログラムに基づいて焼結用電源(11)を駆動しパルス電流を発生させる。

【0017】パルス電流の周期は300Hz乃至30KHzとすることができるが電源価格の点から低周波電源が推奨される。加熱温度は適宜調整する必要があり原料粉末の種類により異なるが通常は数百~1000℃以上、好ましくは500~1500℃、更に好ましくは800~1300℃程度とする。制御装置(12)は圧粉体(2)の温度検出値が予め設定された昇温曲線と一致するよう電流、電圧値を調節するよう構成されている。

【0018】このようなパルス通電法を用いた放電プラズマ焼結装置などの通電焼結法は圧粉体自体の自己発熱となるジュール熱を直接利用しているため、誘導加熱あるいは輻射加熱を用いた従来焼結法に比べ高い熱効率を有している。またパルス状電圧・電流を印可することに

よって粉体粒子間の空隙で放電現象を生じさせ放電に伴う局所的な高温により粒子間のネック形成を促進させ、かつ粒成長を抑制することが可能である。そのため通常の直流・交流を用いた焼結方法により、高効率かつ短時間で焼結体を作製することができる。

【0019】熱処理

例えば、治具としてグラファイトを用いた場合、得られる焼結体は治具の成分であるグラファイトを含み、導電性がある。焼結体に含まれるグラファイト等の不純物は、この後、熱処理する2段階プロセスにより、取除くことができる。具体的には、通常の電気炉を用い、大気雰囲気下、または制御雰囲気下、放電プラズマ焼結の焼結温度と同程度の温度、即ち、数百~1000℃以上、好ましくは500~1500℃、更に好ましくは800~1300℃程度で数十分~数時間程度加熱することにより、グラファイト等を取除くことができ、高密度焼結体を得ることができる。

【0020】熱処理の際、焼結体は、それと反応しない通常のアルミナ等のルツボに入れ、昇温・降温速度は数~数十℃/min、好ましくは5~15℃/min程度で行う。一回のプラズマ焼結により、焼結できる原料粉末の量(使用量)は、装置の性能等に応じて適宜選択する必要があり、原料粉末の種類により異なるが、通常数g程度を用いる。

【0021】

【実施例】以下、チタン酸バリウムを対象とした実施例を示し、本発明の特徴とするところをより明確にする。

【0022】実施例1

(チタン酸バリウム微粒子の合成) 焼結に用いるチタン酸バリウム微粒子の合成は、原料、条件などの点で特に限定されるものではないが、通常以下の様にして合成することができる。まず80℃の0.45M Ba(OH)₂水溶液にTi[OCH(CH₃)₂]₄を滴下して加水分解反応を行い、BaTiO₃沈澱を得る。反応はBaCO₃の生成を防ぐために窒素雰囲気下で行う。得られた沈澱物を1200℃で2時間焼成することにより平均粒径約0.6μmの粉末を得ることができる。

【0023】(放電プラズマ焼結) 放電プラズマ焼結機としては、住友石炭鉱業(株)製放電プラズマ焼結機SPS-2040を用いた。また治具はグラファイト製で直径2cmの円筒形のものを用いた。この治具に、加水分解法により調製したチタン酸バリウム粉末約3gを均一に入れ、400kgf/cm²の圧力を印加した。さらに試料周辺を1100℃に加熱し、4000Aの直流電流を印加した。この状態を3分間保持した後、印加電流を止め、試料近傍を室温にまで冷却した。

【0024】この状態に取り出した焼結体は、図2に示したX線回折から明らかな通り、治具のグラファイトが含まれており、電気伝導性を有する。グラファイトの含有は図3のEDXからも明らかである。この焼結体を1

10

20

30

40

50

7

200℃で2時間熱処理すると、図2および図3に示されている通り、BaTiO₃のみとなった。すなわち、この2段階プロセスによりBaTiO₃焼結体を得ることができた。

【0025】この熱処理後の焼結体中の粒径の大きさは、図4のSEM写真に示されている通り約0.6μmで、原料粉末の粒径を保ったまま焼結が進行している。得られた焼結体の密度は5.83g/cm³で、これは理論密度(6.012g/cm³)の97%であり、非常に高密度の焼結体である。

【0026】本焼結体の測定誘電率は図5に示す通りで、室温で約3500、転移点近傍(120℃)で約6200と、同じ原料粉末を用いた通常の外熱式焼結法による値(室温で約1700、転移点近傍で約2800、竹内友成ら、J. Ceram. Soc. Japan, 102(1994)1177)に比べ非常に高いものである。これは粒径・ドメインサイズを保持したまま高密度に焼結させたために得られたものと考えられる。

【0027】(その他)本方法は他のペロブスカイト型構造、パイロクロア型構造、イルメナイト型構造、岩塩型構造、スピネル型構造、フルオロライト型構造を有する様々な金属酸化物、およびそれらの複合体(コンポジット)にも適用可能であり、従来の外熱式焼結法によるものに比べ高誘電率・高導電率・高磁化率の焼結体を得ることができる。

【0028】実施例2

(NaZr₂(PO₄)₃微粒子の合成)焼結に用いるNaZr₂(PO₄)₃(以下NZPと略す)微粒子の合成は、原料、条件などの点で特に限定されるものではないが、通常以下の様にして合成することができる。まず、Na₂CO₃、ZrO(NO₃)₂・2H₂O、及びNH₄H₂PO₄の各水溶液をNZPの組成になるように混合して共沈反応を行い、沈澱を得る。これを80℃で一週間乾燥し、500℃で1時間仮焼を行い、NH₄⁺、CO₃²⁻、NO₃⁻の除去を行う。更にこれを充分粉碎混合し、800℃で2時間焼成することによりNZP粉末を得ることができる。

【0029】(放電プラズマ焼結)放電プラズマ焼結機としては、住友石炭鉱業(株)製放電プラズマ焼結機SPS-2040を用いた。また治具はグラファイト製で直径2cmの円筒形のものをを用いた。この治具に、共沈法により調製したNZP粉末約3gを均一に入れ、800kgf/cm²の圧力を印加した。さらに試料周辺を1000℃に加熱し、4000Aの直流電流を印加し

8

た。この状態を5分間保持した後、印加電流を止め、試料近傍を室温にまで冷却した。

【0030】この状態で取り出した焼結体は、側面は黒色をしているものの、上下の面は白色のままであった。側面の黒色は治具からのグラファイトと考えられ、これはダイヤモンドカッターで取り除いた。図6に示したX線回折から明らかな通り、焼結体は主として出発原料であるNZPから成り、焼結過程の高温反応で生成したZrP₂O₇が不純物として若干含まれていた。得られた焼結体の密度は1.99g/cm³で、これは理論密度(3.19g/cm³)の62%であり、同じ原料粉末を用いた通常の外熱式焼結法による値(39%)よりも非常に高密度のものであった。

【0031】本焼結体の導電率は図7に示す通りで、300℃で1.1×10⁻⁶S/cmと、同じ原料粉末を用いた通常の外熱式焼結法による値(3.7×10⁻⁷S/cm)に比べ約3倍程度高いものである。これは高密度に焼結させたために得られたものと考えられる。

【0032】

【発明の効果】このように本発明を用いることにより、粒成長を起こさずに短時間で高密度の酸化物焼結体を安定に作製し、高誘電率・高導電率・高磁化率を有する焼結体を得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 放電プラズマ焼結装置の概略構成を示す図。

【図2】 放電プラズマ焼結法により得られたBaTiO₃焼結体の熱処理前および熱処理後のX線回折パターンを示す図。

【図3】 放電プラズマ焼結法により得られたBaTiO₃焼結体の熱処理前および熱処理後のEDXを示す図。

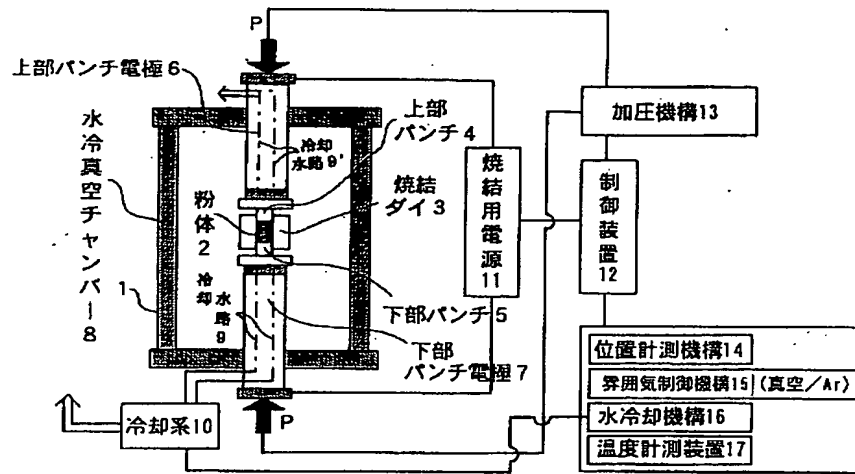
【図4】 放電プラズマ焼結法により得られたBaTiO₃焼結体の熱処理後の破断面(粒子構造)のSEM写真。

【図5】 放電プラズマ焼結法(SPS)及び通常法により得られたBaTiO₃焼結体の誘電率の温度依存性を示すグラフ。

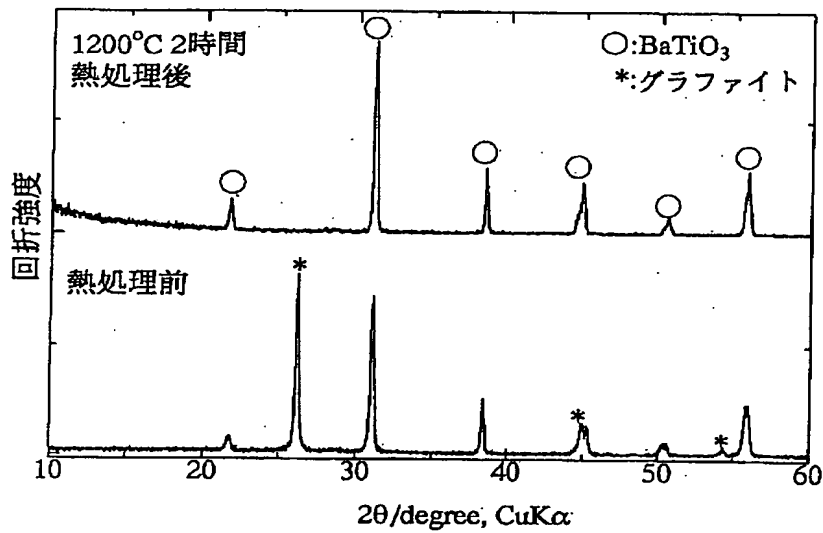
【図6】 NaZr₂(PO₄)₃原料粉末及び放電プラズマ焼結法により得られた焼結体(SPS)のX線回折パターンを示す図。

【図7】 通常焼結法及び放電プラズマ焼結法(SPS)により得られたNaZr₂(PO₄)₃焼結体の導電率の温度依存性を示すグラフ。

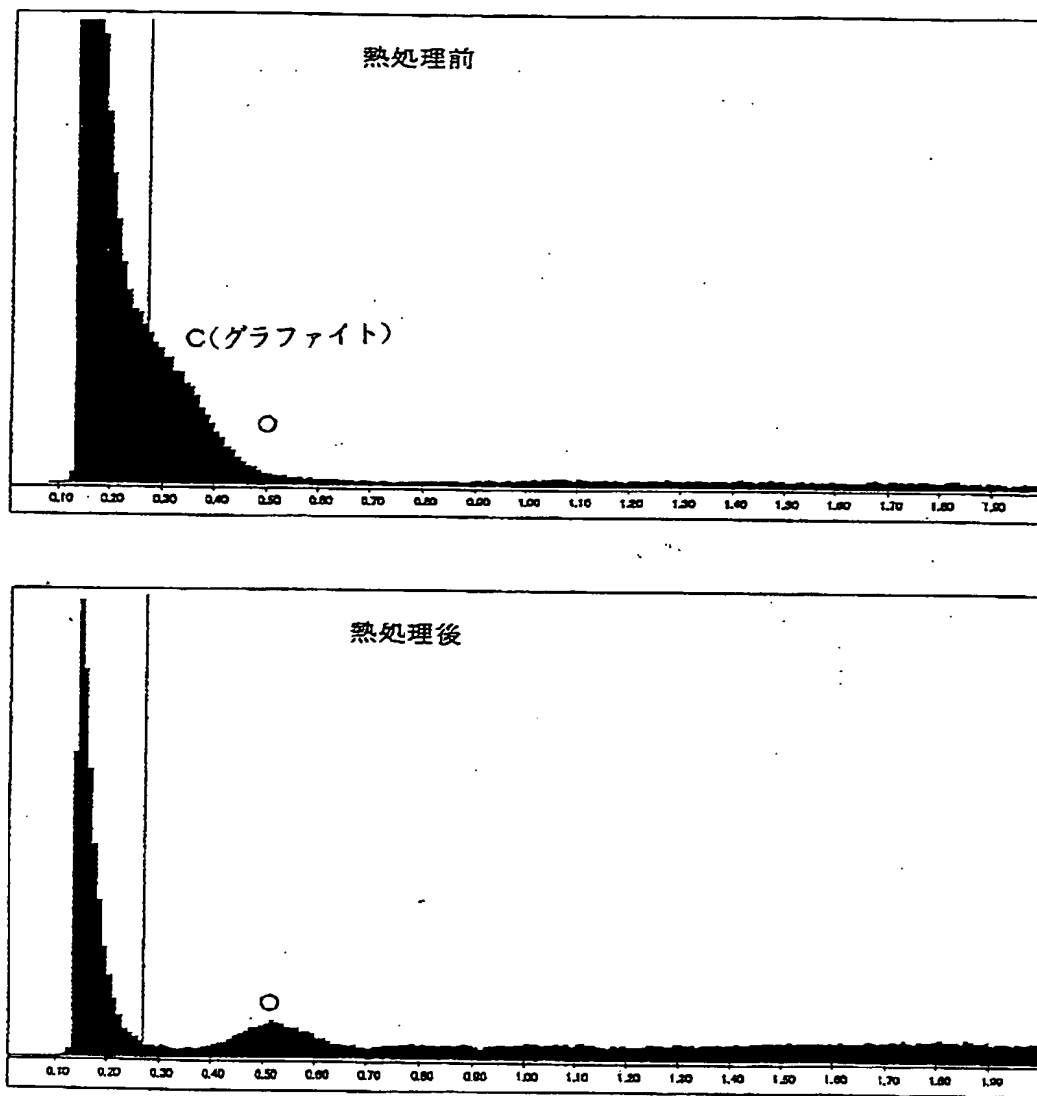
【図1】



【図2】

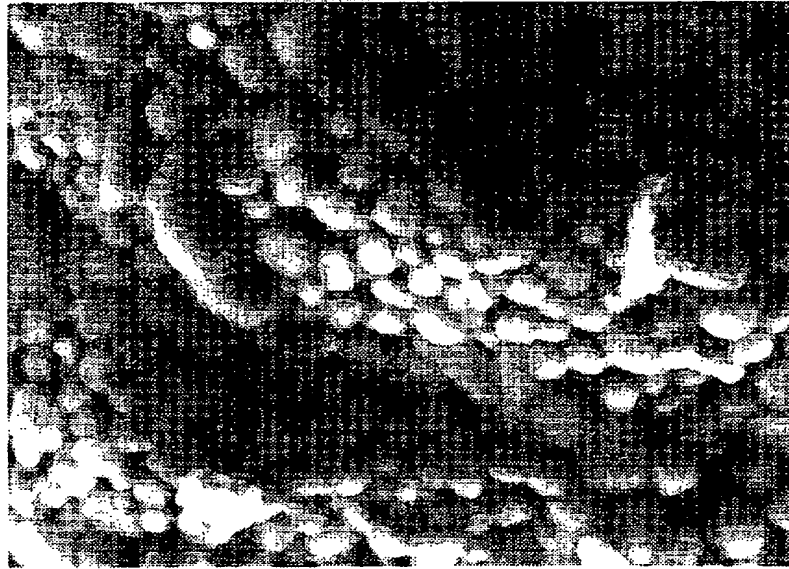


【図3】

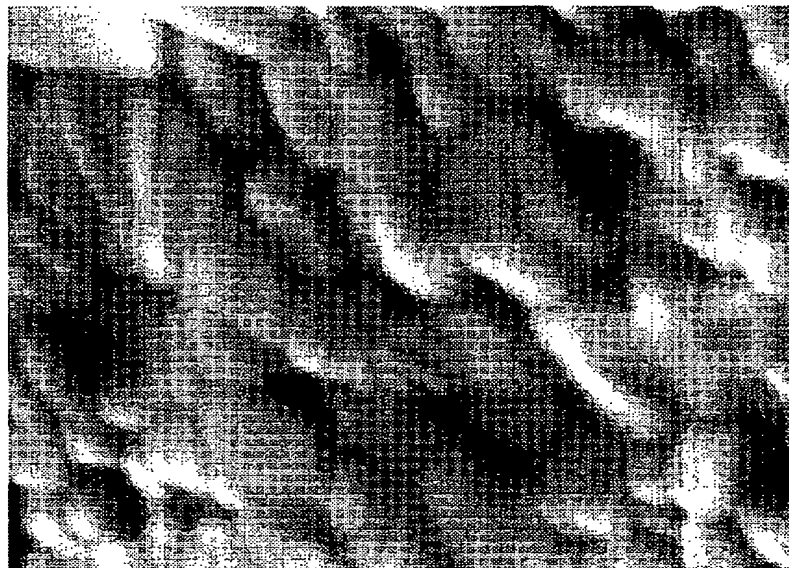


【図4】

図面代用写真

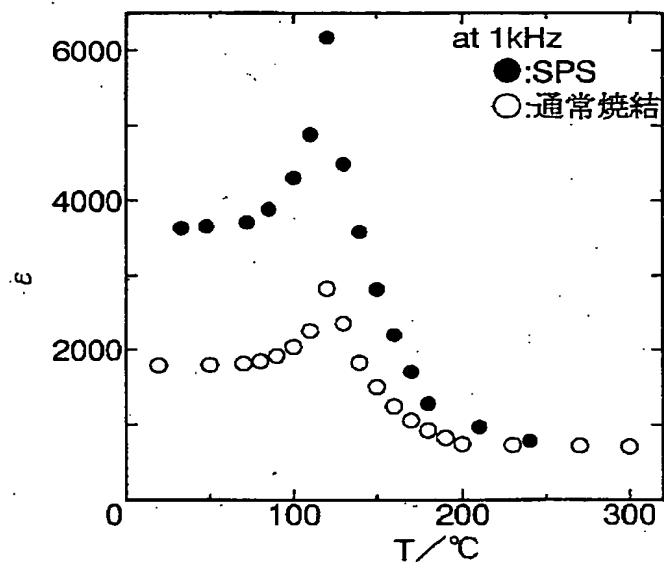


1 μm

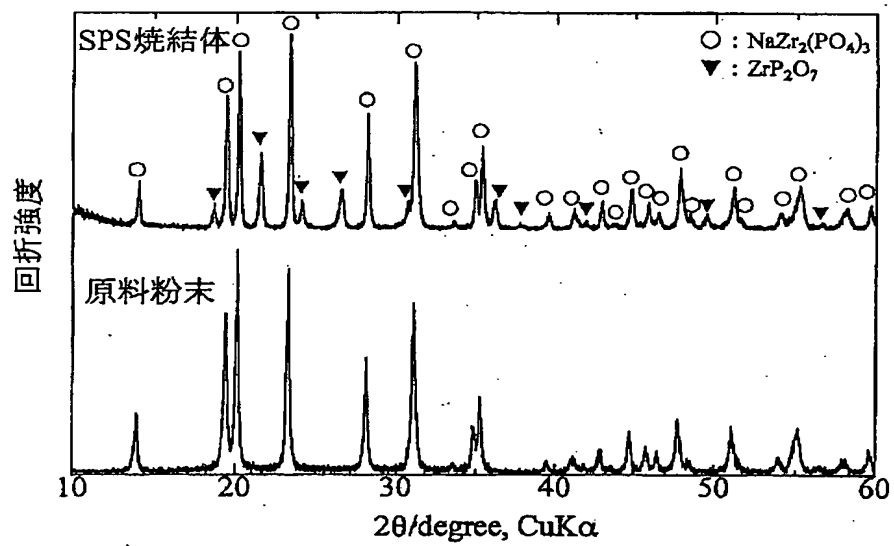


1 μm

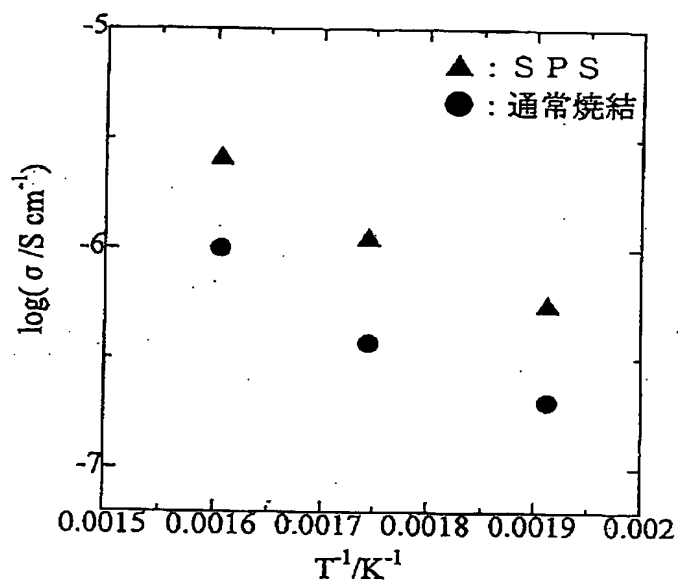
【図5】



【図6】



【図 7】



フロントページの続き

(72)発明者 野村 勝裕
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業
技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 中村 治
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業
技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 蔭山 博之
大阪府池田市緑丘1丁目8番31号 工業
技術院大阪工業技術研究所内

(72)発明者 鍋田 正雄
東京都港区西新橋3丁目20番4号 住友
石炭鉱業株式会社技術本部・研究開発部
内

(72)発明者 川原 正和
東京都港区西新橋3丁目20番4号 住友
石炭鉱業株式会社技術本部・研究開発部
内

(72)発明者 金澤 修男
東京都港区西新橋3丁目20番4号 住友
石炭鉱業株式会社技術本部・研究開発部
内

審査官 山田 勇毅

(56)参考文献 特開 平8-208341 (JP, A)
特開 平3-93670 (JP, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. 7, DB名)
C04B 35/64

This Page is inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☒ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLORED OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REPERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images
problems checked, please do not report the
problems to the IFW Image Problem Mailbox**